

**NEW POLYMER AND LUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME**

**Patent number:** JP2002363227  
**Publication date:** 2002-12-18  
**Inventor:** TAGUCHI TOSHIKI  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- international: **C08F226/06; C09K11/06; H05B33/14; C08F226/00; C09K11/06; H05B33/14; (IPC1-7): C08F226/06; C09K11/06; H05B33/14**  
- european:  
**Application number:** JP20020096637 20020329  
**Priority number(s):** JP20020096637 20020329; JP20010104579 20010403

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002363227**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain both a new polymer and a luminescent element which contains the polymer and has high luminance emission and high luminous efficiency and excellent durability.

**SOLUTION:** The polymer is represented by the formula (1)  $(A_m)_p-(B_n)_q-(C_k)_r$  (A is a monomer unit containing pyrrole, thiophene, furan and its aromatic and heteroaromatic condensed ring derivatives; B is a monomer unit containing a heterocyclic derivative containing two or more hetero atoms on one ring system; C is a monomer unit containing a structure except those of B and C; (m) and (n) are each an integer of  $\geq 1$ ; (k) is an integer of  $\geq 0$ ; (p) and (q) are each a mol fraction (%) and are each 1-99; (r) is 0-98(%),  $p+q+5=100(\%)$ ; at least one monomer unit of A, B and C is substituted with a  $\geq 4$ C ballast group).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-363227

(P 2 0 0 2 - 3 6 3 2 2 7 A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C08F226/06		C08F226/06	3K007
C09K 11/06	690	C09K 11/06	4J100
H05B 33/14		H05B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全18頁)

(21) 出願番号 特願2002-96637 (P 2002-96637)

(22) 出願日 平成14年 3 月 29 日 (2002. 3. 29)

(31) 優先権主張番号 特願2001-104579 (P2001-104579)

(32) 優先日 平成13年 4 月 3 日 (2001. 4. 3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 田口 敏樹  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

F ターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03  
4J100 AB02R AB07Q AB07R AL05R  
AQ26P AQ26Q BC43Q BC43R  
BC79Q BC79R BC83Q BC83R  
CA04 CA05 DA61 JA32 JA43

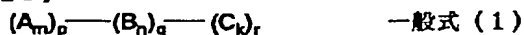
(54) 【発明の名称】 新規ポリマーおよびそれを用いた発光素子

## (57) 【要約】

【課題】 新規ポリマーおよび該ポリマーを含有した高輝度発光および高発光効率、耐久性に優れる発光素子を提供する。

【解決手段】 下式 (1) で表されるポリマーおよびそれを含有する発光素子。

## 【化 1】



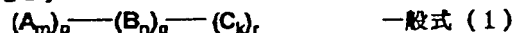
(式中、A はピロール、チオフェン、フランならびにその芳香族およびヘテロ芳香族縮合環誘導体を含むモノマーユニットを表す。B は 1 つの環系に 2 つ以上のヘテロ原子を含有するヘテロ環誘導体を含むモノマーユニットを表す。C はそれ以外の構造を有するモノマーユニットを表す。m, n は 1 以上の整数を表し、k は 0 以上の整数を表す。p 及び q はそれぞれモル分率 (%) で、1 ~ 99

(%) を表し、r は 0 ~ 98 (%) を表す。p + q + r = 100 (%) である。A, B, C の少なくとも 1 つのモノマーユニット中には、炭素数 4 以上のバラスト基が置換されている。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるポリマー。

## 【化1】



(式中、Aは、ピロール、チオフェン、フラン、インドール、カルバゾール、ジベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ジベンゾフランのいずれかから選ばれる少なくとも一つを含むモノマーユニットを表す。Bは、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾールおよびチアジアゾールのいずれかから選ばれる少なくとも一つを含むモノマーユニットを表す。Cはそれ以外の構造を有するモノマーユニットを表す。m, nは1以上の整数を表し、kは0以上の整数を表す。p, q, rはそれぞれモル分率(%)で、p及びqは1~99(%)を表し、rは0~98(%)を表す。p+q+r=100(%)である。A, B, Cの少なくとも1つのモノマーユニット中には、炭素数4以上20以下の、アルキル基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基のいずれかから選ばれる少なくとも一つが置換されている。)

【請求項2】 一般式(1)中のAの少なくとも1つがカルバゾール骨格を含むモノマーユニットであり、Bの少なくとも1つが1,3,4-オキサジアゾール骨格を含むモノマーユニットであることを特徴とする請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 一般式(1)中のA, B, 及びCの各々がビニルモノマーユニットであることを特徴とする請求項1または2に記載のポリマー。

【請求項4】 陽極、陰極間に、少なくとも1種のポリマーを含有する層を有する発光素子であって、該ポリマーの少なくとも1種が請求項1~3のいずれかに記載のポリマーであることを特徴とする発光素子。

【請求項5】 前記ポリマーを含有する層が、三重項励起子からの発光が可能な発光材料を、少なくとも1種含有することを特徴とする請求項4に記載の発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規ポリマー、及び該ポリマーを含有した高輝度発光および高発光効率、耐久性に優れた発光素子、特に有機発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも、有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができ、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成するEL素子が知られている(Applied Physics Letters, 51, p. 913~, (1987))。

該文献記載の有機EL素子は電子輸送材料と正孔輸送材料

の積層構造を有し、従来の単層型素子に比べてその発光特性が大幅に向上している。

【0003】この積層型素子では、素子材料として低分子有機材料を蒸着することにより素子を形成している。有機EL素子に用いられているような薄膜を形成する技術としては、上記の文献にあるような真空蒸着法、スパッタ法、CVD、PVD、溶剤を用いた塗布法等、種々の方法を使用することができる。この詳細については、いくつかの成書にもその内容が記述されている。その一例を挙げると、ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND DEVICES (OPA, Amsterdam, 1997)、有機EL素子とその工業化最前線(エヌ・ティー・エス, 1998)等がある。発明者は薄膜形成技術として、有機化合物、特に有機高分子材料を溶液塗布する方法について検討を行ってきた。有機高分子材料の場合、素材単独で欠陥の少ない薄膜を形成することが可能であり、形成された薄膜の物理的、化学的堅牢性にも優れるという特徴を有する。

【0004】しかしながら、電子輸送性、電子注入性、正孔輸送性、正孔注入性、発光性など種々の機能を有する材料を複数発光素子に使用する場合、有機高分子材料では、混合時に相分離などが起きることが多く、性能に問題のあることがわかった。また、低分子化合物をポリマー材料と混合して使用した場合でも、耐久性の面で問題があることがわかってきた。

【0005】特開2000-286056号には、カルバゾール誘導体を含む有機発光素子材料が開示されている。特開平9-255725号には、オキサジアゾール基含有高分子を有機発光素子の電子輸送材料として用いており、カルバゾール誘導体との共重合体を開示しているのみである。

【0006】上記の欠点を改良する試みとして、種々の機能を有するモノマー同士を共重合する方法が考えられるが、発明者がこの方法を種々検討してみたところ、単純な共重合体では十分な性能が得られないことがわかった。

【0007】一般に発光素子では、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物を積層もしくは同一層に使用して、発光効率を向上させることが可能である。発明者は、塗布型有機EL素子において材料を複数使用する素子の検討を行ってきた。塗布型の発光素子に使用する発光素子材料としては、正孔輸送性化合物としてピロール、チオフェン、フランなどの電子過剰性ヘテロ芳香族化合物が有効である。また、電子輸送性化合物としてはヘテロ含子を含む電子欠損性ヘテロ芳香族化合物が有効である。しかしながら、先述の通り、複数の機能性材料を発光素子に使用する場合、有機高分子材料同士では、低い発光性能しか得られないことがわかった。また、低分子化合物をポリマー材料と混合して使用した場合には、耐久性の面で問題があることがわかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第1

に新規なポリマーを開発することにある。そして第2に、それを使用した高輝度で、かつ良好な発光効率で発光し、耐久性に優れた発光素子を開発することにある。

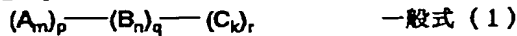
#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記に記載のポリマーおよび発光素子によって達成された。

1. 下記一般式(1)で表されるポリマー。

#### 【0010】

##### 【化2】



【0011】(式中、Aは、インドール、カルバゾール、ジベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ジベンゾフランのいずれかから選ばれる少なくとも一つを含むモノマーユニットを表す。Bは、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾールおよびチアジアゾールのいずれかから選ばれる少なくとも一つを含むモノマーユニットを表す。Cはそれ以外の構造を有するモノマーユニットを表す。m, nは1以上の整数を表し、kは0以上の整数を表す。p, q, rはそれぞれモル分率(%)を意味し、p及びqは1~99(%)を表し、rは0~98(%)を表す。p+q+r=100(%)である。A, B, Cの少なくとも1つのモノマーユニット中には、炭素数4以上20以下の、アルキル基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基のいずれかから選ばれる少なくとも一つが置換されている。)

2. 一般式(1)中のAの少なくとも1つがカルバゾール骨格を含むモノマーユニットであり、Bの少なくとも1つが1,3,4-オキサジアゾール骨格を含むモノマーユニットであることを特徴とする前記1に記載のポリマー。

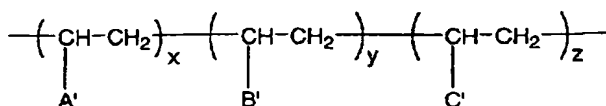
3. 一般式(1)中のA, B, 及びCの各々がビニルモノマーユニットであることを特徴とする前記1または2に記載のポリマー。

4. 一般式(1)で表されるポリマーが下記一般式(2)で表されるポリマーであることを特徴とする前記1~3のいずれかに記載のポリマー。

#### 【0012】

##### 【化3】

##### 一般式(2)



【0013】(式中、A'はカルバゾールを表し、主鎖と1位から9位のいずれに結合してもよい。B'は1,3,4-オキサジアゾール骨格を含む部分構造であり、C'はA'及びB'以外の構造を有するモノマーユニットを表す。x, y, 及びzは各々モル分率(%)を表し、x, 及びyは1~99(%)を表し、rは0~98(%)を表し、p+q+r=100(%)である。A', B', C'の少なくとも1つに炭素数4以上のバラスト基が置換されている。)

【0014】5. 陽極、陰極間に、少なくとも1種のポリマーを含有する層を有する発光素子であって、該ポリマーの少なくとも1種が前記1~4のいずれかに記載のポリマーを含有することを特徴とする発光素子。

6. 発光材料として三重項励起子からの発光が可能な発光材料を、少なくとも1種使用することを特徴とする前記5に記載の発光素子。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお本明細書において「~」はその前後に記載される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0016】はじめに一般式(1)で表されるポリマーについて説明する(以下、本発明のポリマーと称する)。該ポリマーは、A, B, Cの3つのモノマーユニットで構成されるが、rは0(p+q+r=100(%) )の場合があり、本発明のポリマーは、AとBのモノマーユニットを主成分として必ず含有することに特徴がある。なお、本発明におけるモノマーユニット(以下、本発明のモノマーと称する)とは、繰り返し単位を意味する。

【0017】一般式(1)で表されるポリマーにおいて、Aはピロール、チオフェン、フランならびにその芳香族およびヘテロ芳香族縮合環誘導体を含むモノマーユニットを表す。ピロール、チオフェン、フランはπ電子過剰ヘテロ芳香族環と称される一群の構造に属する化合物群であり、本発明ではその誘導体を含むモノマーユニットを使用する。該誘導体としては、まずピロール、チオフェン、フランのベンゾ縮合体(例えばインドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン等)を挙げることができる。その他にも、インドリジン、チエノチオフェン、チエノピロール、イソインドールなどを挙げることができる。これらの中でも、本発明ではピロール誘導体を含むモノマーユニットが好ましく、特にカルバゾールが好ましく使用される。

【0018】Bは1つの環系に2つ以上のヘテロ原子を含有するヘテロ環誘導体を含むモノマーユニットを表す。このようなヘテロ環としては、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール

ル、トリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール等、およびその縮合環を挙げることができる。本発明ではこの中でも特に1,3,4-オキサジアゾール誘導体が好ましく使用される。

【0019】CはA、B以外の構造を有するモノマーユニットを表す。ポリマーを形成する際のモノマーユニットの重合様式はビニル重合、縮重合、開環重合、アリールカップリング重合等、種々の重合反応によるポリマー形成を行うことができるが、本発明では特にビニル重合モノマーの重合によるポリマー形成反応が好ましい。C

のモノマーユニットとしても、ビニル重合モノマー（例えばスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルエーテル、置換アリル等）が好ましい。

【0020】本発明のポリマーでは、A、B、Cの少なくとも1つのモノマーユニット中に、炭素数4以上のバラスト基が置換されているものが好ましく用いられる。バラスト基とは、炭素数4以上の油性基のことであり、本発明のポリマーを非ハロゲン系、ハロゲン系など種々の有機溶媒に可溶化させるために導入される。該バラスト基としては、アルキル基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基等を挙げることができる。アルキル基、アルコキシ基（ $-\text{OR}$ ；Rは炭素数4以上のアルキル基）、エステル基（ $-\text{COOR}$ ；Rは炭素数3以上のアルキル基）が好ましく、アルキル基がより好ましい。また、これらが2つ以上の結合手を持ち、連結している場合も含まれる。本発明で使用されるバラスト基として好ましくはアルキル基、アルコキシ基であり、その炭素数は4以上、好ましくは8以上20以下であって、直鎖状および分岐のいずれも使用可能である。

【0021】本発明のポリマーは、バラスト基を有するために、ハロゲン系溶剤のみならずトルエンなどの非ハロゲン系溶剤に溶解することができる。しかしバラスト基を有しないカルバゾール系ポリマーは非ハロゲン系溶剤への溶解性が低いために膜形成が困難であり、発光素子の発光面から均一な発光ができない等の問題が発生する。オゾン層破壊に作用しうる溶媒である、非ハロゲン系溶剤を用いない製造方法が選択できる。以上の理由から、本発明の発光素子は、膜形成が良好なために発光輝度、発光効率、及び耐久性に優れる。

【0022】一般式(1)中、 $m$ 、 $n$ は1以上の整数を表し、 $k$ は0以上の整数を表す。 $p$ 及び $q$ はそれぞれモル分率(%)で、1~99(%)を表し、 $r$ は0~98

(%)を表す。 $p+q+r=100$ (%)である。 $m$ として好ましくは1~3、 $n$ として好ましくは1~3、 $k$ として好ましくは0~2であり、さらに好ましくは $m$ が1~2、 $n$ が1~2、 $k$ が0である。 $p$ として好ましくは20~95、 $q$ として好ましくは1~50、 $r$ として好ましくは0~40であり、さらに好ましくは $p$ が50~95、 $q$ が5~50、 $r$ が0である。

【0023】本発明のモノマーユニットには、バラスト

基としての機能のもの以外にも種々の置換基が置換可能である。その例を以下に列挙する。ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、ホルミル基、もしくは置換あるいは無置換のアルキル基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチル基、 $t$ -ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基などが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えばエチニル基、1-プロピニル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピレニル基などが挙げられる。）、

【0024】ヘテロ環基（好ましくは5または6員環であり、他の環と縮合しても良い。ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。好ましくは炭素数2~30、より好ましくは炭素数2~15である。例えば、ピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基などが挙げられる。）、1~3級アミノ基（アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基など。好ましくは3級アミノ基であり、炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~16である。例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基などが挙げられる。）、イミノ基（ $-\text{CR}_1\text{R}_2$ または $-\text{N}=\text{CR}_1\text{R}_2$ で表される基。ここで $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1~3級アミノ基から選ばれる基である。好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。）、

【0025】アルコキシ基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基などが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基などが挙げられる。）カルボンアミド基（好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトアミド基、ペ

ンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基などが挙げられる。)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のカルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基などが挙げられる。)、

【0026】スルファモイル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、無置換のスルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基などが挙げられる。)、アリアルカルボニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基などが挙げられる。)、アリアルスルホニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えば、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフトレンスルホニル基などが挙げられる。)、

【0027】アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アルキルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基などが挙げられる。)、アリアルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~15である。例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基などが挙げられる。)、ウレタン基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~30、より好

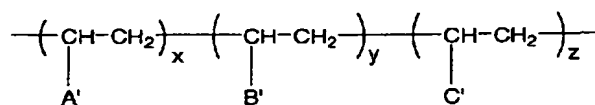
ましくは炭素数1~15である。例えば、メチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基などが挙げられる。)、炭酸エステル基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~15である。例えば、メトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。))などである。

【0028】前記一般式(1)は好ましくは下記一般式(2)である。

10 【0029】

【化4】

一般式(2)



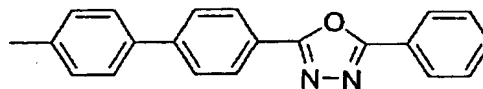
20

【0030】前記一般式(2)中、A'はカルバゾールを表し、主鎖と1位から9位のいずれに結合してもよい。B'は1,3,4-オキサジアゾール骨格を含む部分構造であり、C'はA'及びB'以外の構造を有するモノマーユニットを表す。x、y、及びzは各々モル分率(%)を表し、x、及びyは1~99(%)を表し、rは0~98(%)を表し、p+q+r=100(%)である。A'、B'、C'の少なくとも1つに炭素数4以上のバラスト基が置換されている。

【0031】前記一般式(2)中、A'はカルバゾールを表し、1位から9位のいずれに結合してもよいが、好ましくは9位(カルバゾールの窒素原子)と結合するのが好ましい。B'は1,3,4-オキサジアゾール骨格を含む部分構造であり、好ましくは

30 【0032】

【化5】



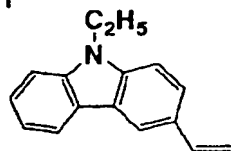
40

【0033】で表される部分構造である。またzは0が好ましい。バラスト基の好ましい範囲、及びバラスト基以外の置換基の好ましい範囲は、一般式(1)と同じ範囲である。

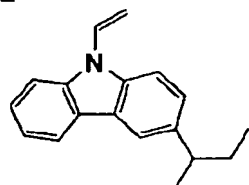
【0034】以下に好ましいモノマーユニットの具体例、それに続いて具体的な合成反応例をルートともに示すが、本発明はもちろんこれによって限定されるものではない。

【0035】

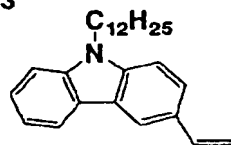
【化6】

9  
A-1

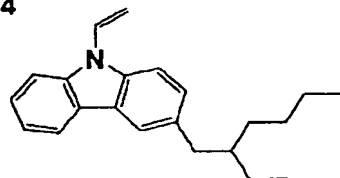
A-2



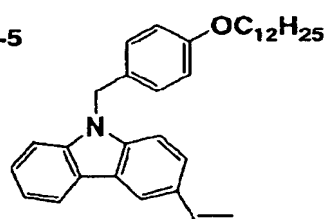
A-3



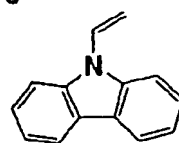
A-4



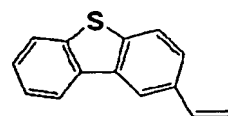
A-5



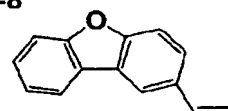
A-6



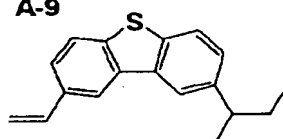
A-7



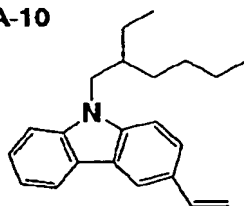
A-8



A-9



A-10



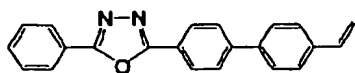
【 0 0 3 6 】

【 化 7 】

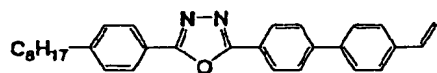


11

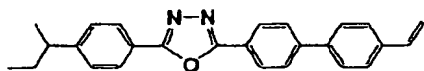
B-1



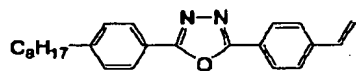
B-2



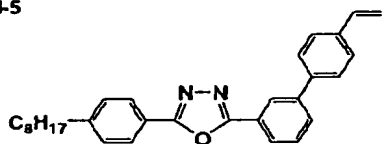
B-3



B-4

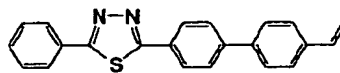


B-5

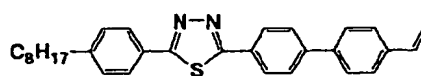


12

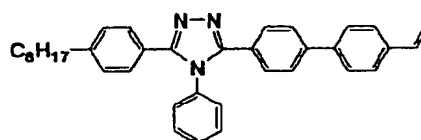
B-6



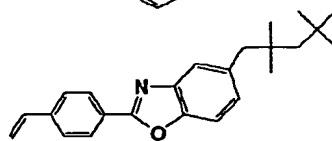
B-7



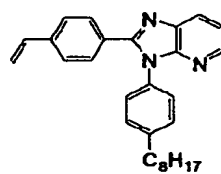
B-8



B-9

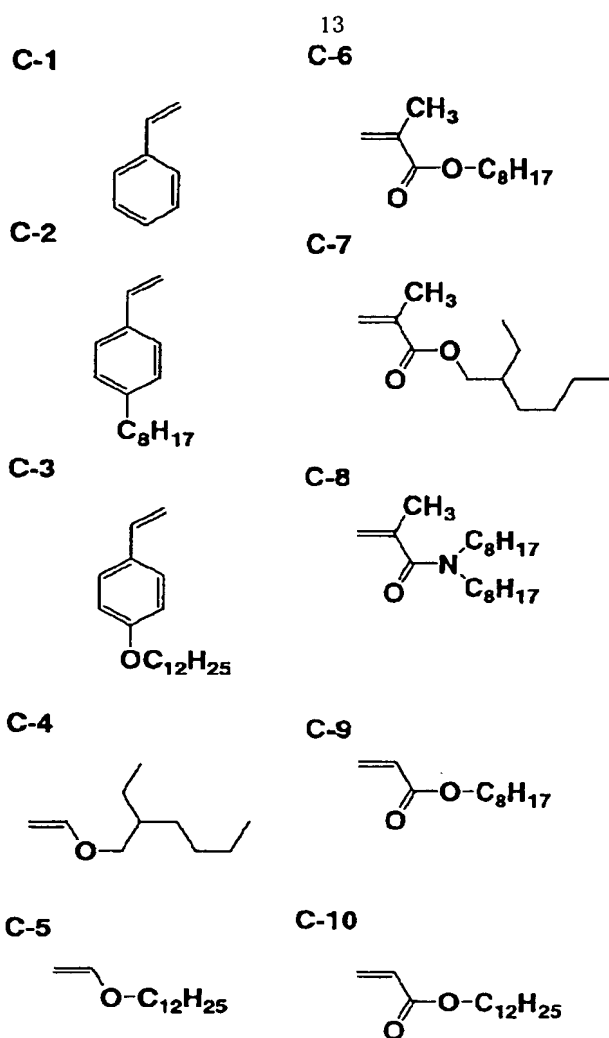


B-10

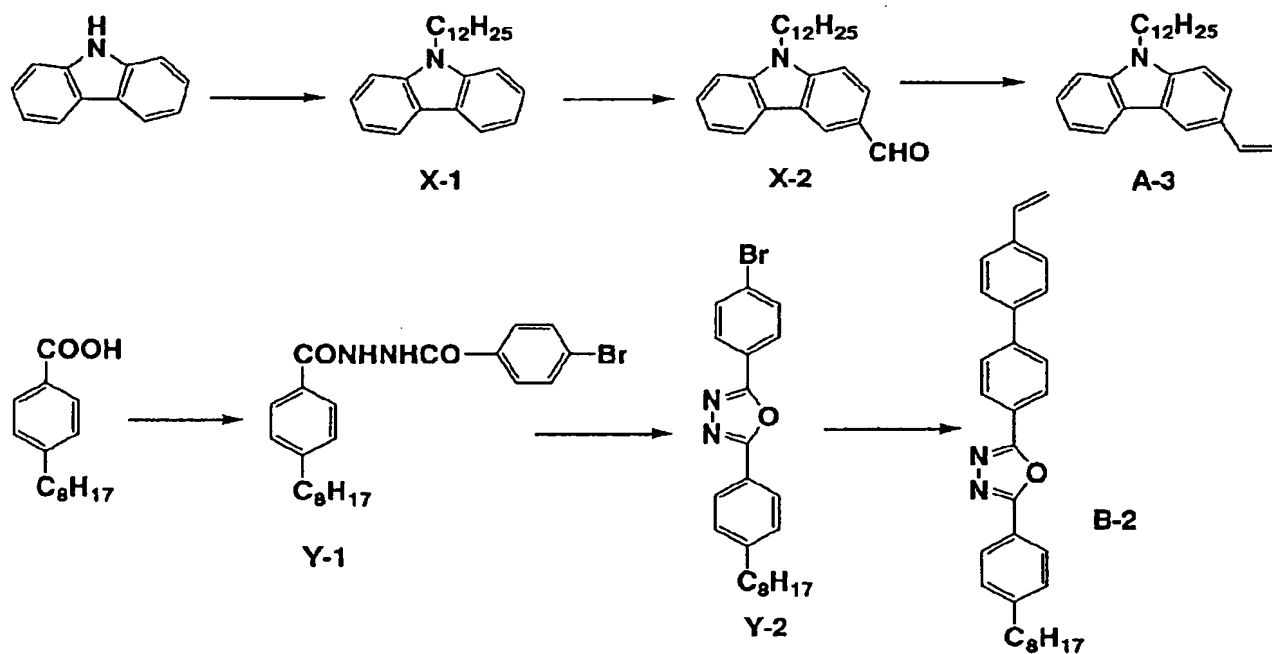


【 0037 】

【 化 8 】



【0038】 (モノマーの具体的合成方法)  
 【0039】  
 【化9】



【0040】 1) モノマーA-3の合成

(化合物X-1の合成) 温度計とリフラックスコンデンサ

ーを取り付けた1000mlの三つ口フラスコにカルバゾール 50  
 50.1g(0.3mol)、1-ブロモドデカン77g(0.31mol)、トル

エン250ml、水酸化カリウム18g(0.31mol)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド5g、水100mlを仕込んだ。磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら、還流条件下5時間反応させた。反応終了後、水層を除き、トルエン層を200mlの水で2回洗浄した。水層を除き、トルエン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濾過の後、濾液を減圧下、溶媒を留去すると固形物が析出した。この結晶をエタノールから再結晶して化合物X-1の結晶92gを得た。

【0041】(化合物X-2の合成) 温度計とリフラスココンデンサーを取り付けた1000mlの三つ口フラスコに、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)150mlを仕込み、磁気攪拌子を用いて攪拌しながら、ここに氷-メタノール浴を取り付け、内温を-10℃まで低下させた。ここに、オキシ塩化リン 47g(0.3mol)を内温が0℃を越えないように徐々に滴下した。滴下終了後さらにこの状態で15分ほど攪拌を続けた。その後ここに化合物X-1の結晶101g(0.3mol)を200mlのDMFに溶解した溶液を10分かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温条件下30分ほど攪拌しながら反応させ、さらに湯浴を取り付け、80℃まで温度を上昇させてさらに3時間反応させた。反応終了後、反応混合物を冷水3リットルに注ぎ入れると結晶が析出した。この結晶を濾別し、エタノール・水の混合溶媒から再結晶して、化合物X-2の結晶97gを得た。

【0042】(モノマーA-3の合成) 温度計とリフラスココンデンサーを取り付けた1000mlの三つ口フラスコに、化合物X-2 72.6g(0.2mol)、重合禁止剤として、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール5g、トリフェニルメチルホスホニウムブロミド71.5g(0.2mol)、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)400mlを仕込み、磁気攪拌子を用いて攪拌しながら、ここに氷-メタノール浴を取り付け、内温を0℃まで低下させた。ここに、28質量%ナトリウムメトキシドのメタノール溶液0.2mol相当を10分かけて滴下した。滴下終了後、冷却浴をはずして室温条件とし、さらにこの状態で3時間ほど攪拌を続けた。反応終了後、反応混合物を冷水3リットルに注ぎ入れると結晶が析出した。この結晶を濾別し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて*n*-ヘキサン/酢酸エチル=4/1の体積混合比の溶出液を用いて分離を行い、モノマーA-3の結晶66gを得た。

#### 【0043】2) モノマーB-2の合成

(化合物Y-1の合成) 温度計とリフラスココンデンサーを取り付けた1000mlの三つ口フラスコに4-オクチル安息香酸117g(0.5mol)、酢酸エチル400ml、触媒としてDMF1滴を仕込み、磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら、湯浴を用いて内温50℃に保った。ここに、オキザリクロリド127g(1.0mol)を徐々に滴下すると、激しくガスを発生しながら反応が起こった。滴下終了後、さらにこの温度で反応を続け、2時間ほど反応させるとガスの発生がほとんど認められなくなった。リフラスココンデンサーをはずし、トラップを介した減圧蒸留用の

器具を取り付け、アスピレーターを用いて揮発成分をすべて留去させた。このようにして4-オクチルベンゾイルクロリドを合成した。これとは別に、温度計とリフラスココンデンサーを取り付けた2000mlの三つ口フラスコに、4-ブromoベンズヒドラジド107.6g(0.5mol)、*N,N*-ジメチルアセトアミド800mlを仕込んだ。磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら、ここに氷-メタノール浴を取り付け、内温を0℃まで低下させた。ここに、上記で合成した4-オクチルベンゾイルクロリドの全量を内温が20℃を越えないように徐々に滴下した。反応は発熱的に瞬時に起こり、不溶性の白色結晶が析出した。滴下終了後、室温でさらに30分反応させた。反応終了後、アセトニトリル600mlを加えて生成物の結晶を完全に析出させた。析出した結晶を、ヌッチェを用いて減圧下濾別した。この結晶をアセトニトリルで洗浄して、化合物Y-1の結晶201gを得た。

【0044】(化合物Y-2の合成) 温度計とリフラスココンデンサーを取り付けた2000mlの三つ口フラスコに、化合物Y-1の結晶200g、ポリリン酸1000gを仕込み、油浴を用いて加熱した。始め内容物は粘稠だが、内温が100℃を越えるあたりから流動性を持つようになる。この混合物を、攪拌バネを用いて攪拌しながら、内温160~180℃の条件下5時間反応させた。反応終了後、内温が100℃付近まで低下したところで、内容物を冷水に加えた。温度が上昇するとともに、白色結晶が析出した。この結晶をエタノールから再結晶して、化合物Y-2の結晶159gを得た。

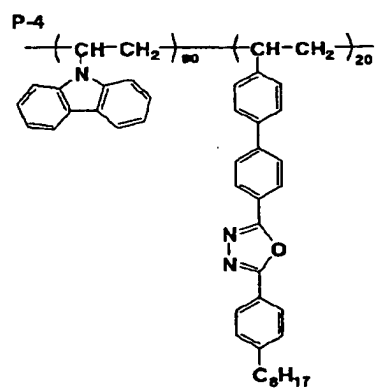
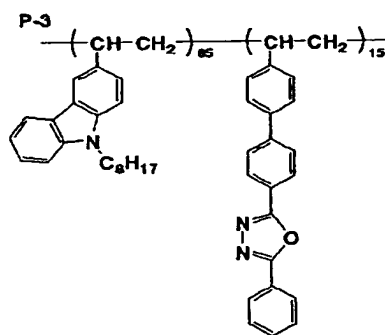
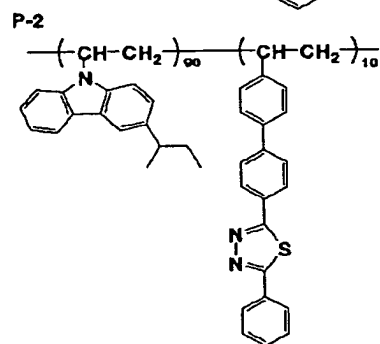
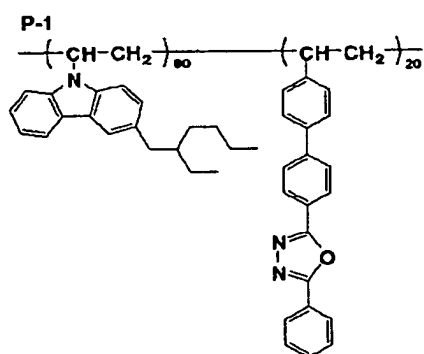
【0045】(モノマーB-2の合成) 温度計とリフラスココンデンサーを取り付けた2000mlの三つ口フラスコに、化合物Y-2 124g(0.3mol)、重合禁止剤として、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール7g、トリフェニルホスフィン1g、10質量%パラジウム担持活性炭素触媒5g、4-フェニルボロン酸74g(0.5mol)、炭酸ナトリウム106g(1.0mol)、ジエチレングリコールジメチルエーテル500ml、水100mlを仕込み、攪拌バネを用いて攪拌しながら、還流条件下5時間反応させた。反応終了後、ここにジエチレングリコールジメチルエーテル500mlをさらに加え、熱時セライトを敷いたヌッチェを用いて減圧濾過することにより、触媒を濾別した。濾液にメタノール1リットルを加えると生成物の結晶が析出するので、冷却後これを濾別した。この粗結晶を酢酸エチル/エタノールの混合溶媒から再結晶して、モノマーB-2の結晶127gを得た。

【0046】さらに上記モノマーの重合反応により形成されるポリマー化合物(本発明に好ましく使用されるポリマー)の具体例を以下に例示する。この具体例によって、本発明はもちろん限定されるものではない。下記に示される化学構造式中において、ポリマー主鎖部分の括弧右下の数字はモル分率(%)を意味し、明記されていないものについては、100%すなわち1を意味する。

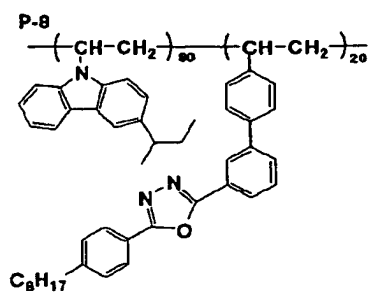
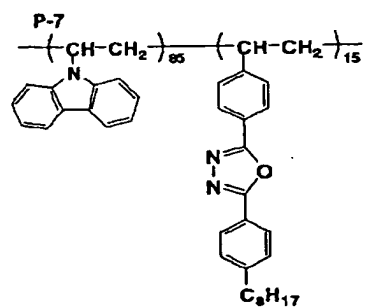
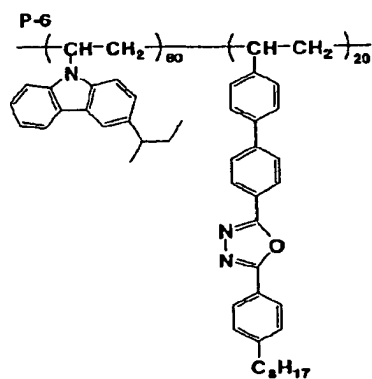
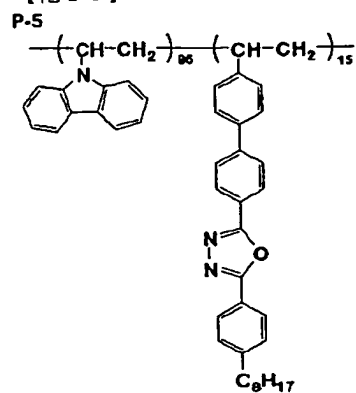
17

18

【 0047 】



【化 10】

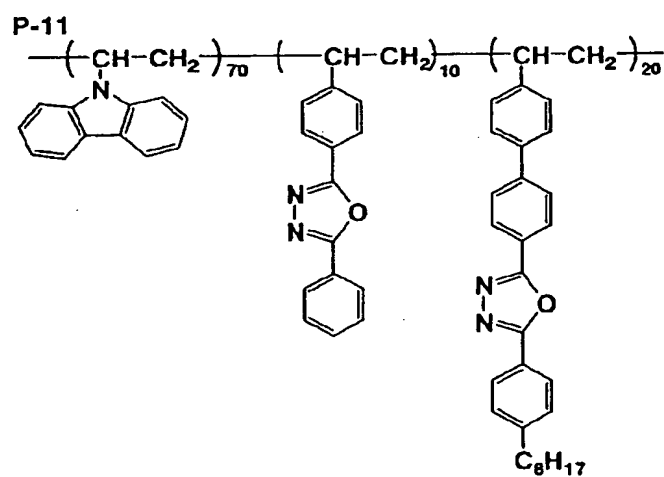
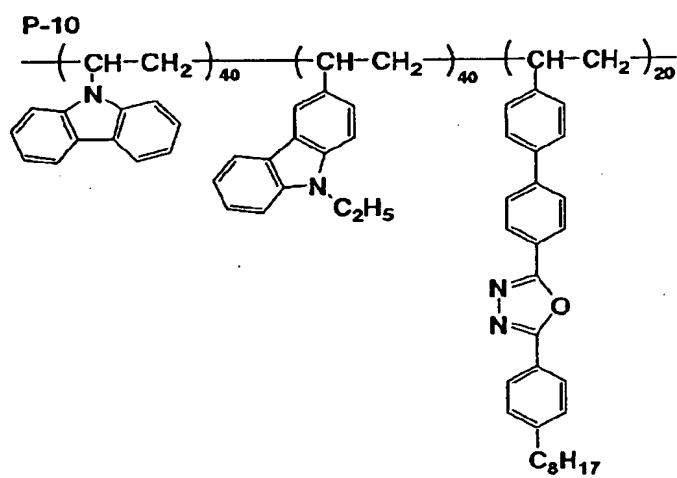
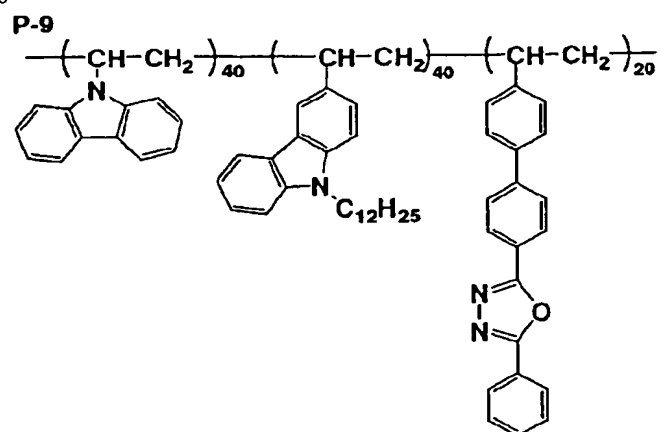


【 0048 】

【化 11】

19

20

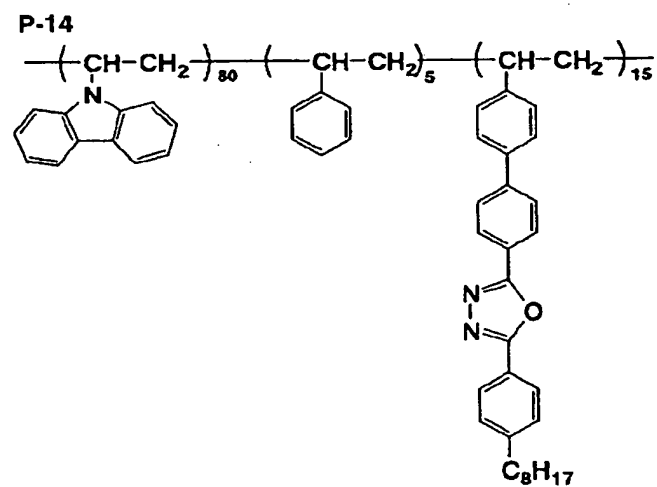
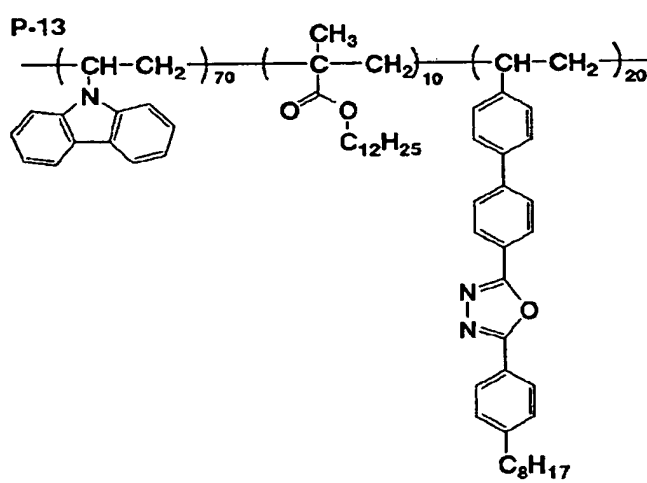
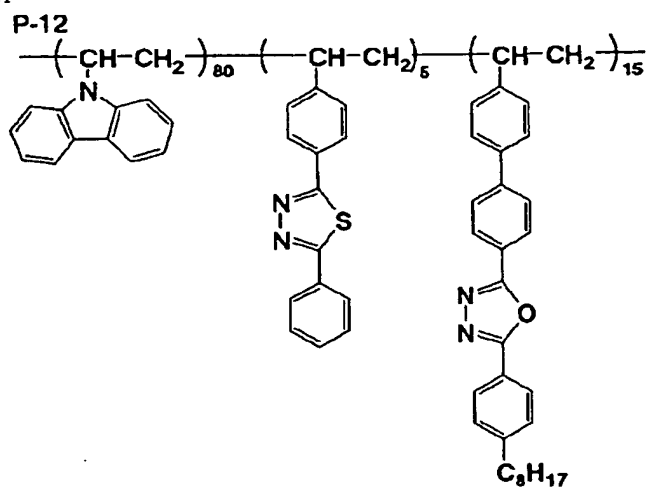


【 0049 】

【 化 12 】

21

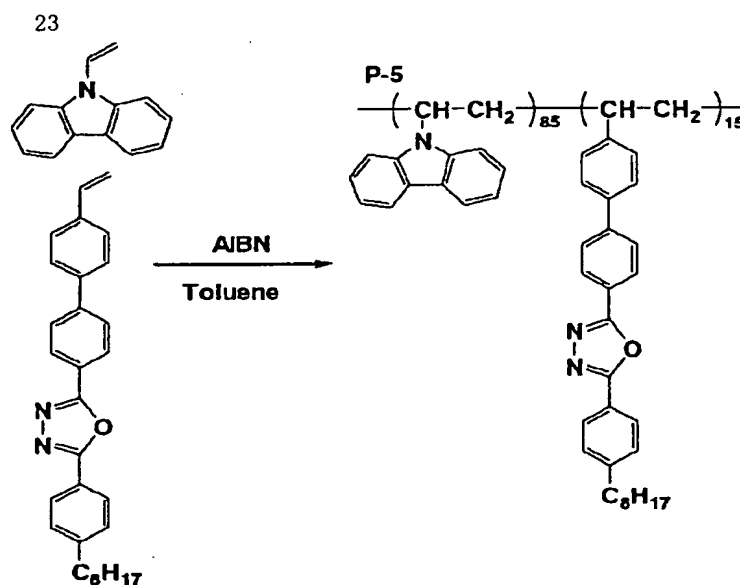
22



【 0050】 (ポリマーの具体的合成方法)

【 0051】

【化13】



【0052】(ポリマーP-1の合成) 温度計、ガス導入管とリフラスクスコンデンサーを取り付けた500mlの三つ口フラスコに、N-ビニルカルバゾール15.5g (0.08mol)、モノマーB-2 8.72g (0.02mol)、トルエン150mlを仕込み、窒素气流を通じた。磁気攪拌子を用いて内容を攪拌しながら、内温を70℃にコントロールした。ここに開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを0.1gずつ、1時間おきに5回添加した。添加終了後さらに3時間重合反応を続けると、TLCプレートのチェックでモノマーはすべて消失しているのが確認された。このポリマー溶液を濾過後、3リットルのメタノール中に投入してポリマーの沈殿精製を行い、析出したポリマーを濾別、乾燥した。このようにして、ポリマーP-5をフレーク状の固体として、22.9g得た。

【0053】本発明に使用することができるポリマーは、重合法として、ラジカル重合、イオン重合、縮重合、開環重合などの重合方法によってポリマーに誘導可能である。中でもラジカル重合やイオン重合のような、ビニル重合により得られたポリマーが好ましく使用される。これら重合法については、「高分子合成の実験法」大津・木下共著 化学同人刊(1972)に詳細が記載されている。合成により生成するポリマーの質量平均分子量(Mw)としては、1000~10000000、好ましくは2000~1000000、特に好ましくは5000~500000である。また、本発明のポリマーは、もちろん他の有機素材や無機素材と併用して有機発光素子材料として使用可能である。併用する有機素材としては低分子有機素材でもポリマーでもよい。

【0054】本発明のモノマーから合成されるポリマーは有機発光素子材料として、ホスト材料、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料、電子注入材料いずれとしても使用可能であるが、ホスト材料と電荷注入輸送材料の両機能を有する材料として用いるのが好ましい。

【0055】本発明で使用するポリマーは、単独で使用しても、他のポリマーと混合して使用してもよい。さらには、低分子化合物と混合して使用することも可能である。

【0056】本発明では、陽極、陰極間に1層以上、好ましくは2層以上の発光素子材料を有する発光素子の製造方法を与えるものである。その中でも、特に発光素子材料として有機物を用いた有機発光素子の製造方法に関する。本発明の方法では、少なくとも2層以上の素子材料を塗設後、それに物理または化学的後処理を施すことにより、塗設された薄膜の素子材料を変性させ、発光素子材料としての機能を向上させるものである。

【0057】本発明の発光素子に含有する材料としては、正孔注入材料、正孔輸送性材料、正孔ブロッキング材料、電子注入材料、電子輸送材料、電子ブロッキング材料、発光材料等、発光素子材料として使用する材料であればいずれのものでもよい。本発明では、上記種々の発光素子材料として有機化合物を好ましく使用する。

【0058】本発明のポリマーを有機発光素子材料として使用する場合、有機発光素子としては発光材料が一重項励起子から発光するもの、三重項励起子から発光するもの(りん光発光性化合物)、両者から発光するもの、いずれの発光材料においても使用可能であるが、特に三重項励起子からの発光が含まれる発光材料との組み合わせが、発光効率という観点から好ましく用いられる。

【0059】本発明で用いられる発光材料は、りん光発光性化合物であるオルトメタル化金属錯体およびポルフィリン金属錯体の少なくとも一つが好ましく用いられ、オルトメタル化金属錯体がより好ましく用いられる。

【0060】本発明で用いられるオルトメタル化金属錯体について説明する。オルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学—基礎と応用—」p150, 232 裳華房社 山本明夫著 1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p

71-p77, p135-p146 Springer-Verlag社 H. Yersin 著 1987 年発行等に記載されている化合物群の総称である。前記金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であるが、本発明では、中でもロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中でより好ましいものはイリジウムである。前記オルトメタル化金属錯体の具体的な記載および化合物例は、特願2000-254171号公報の段落番号0152から0180までに記載されている。

【0061】オルトメタル化金属錯体の金属の価数は特に限定しないが、イリジウムを用いる場合には3価が好ましい。オルトメタル化金属錯体の配位子は、オルトメタル化金属錯体を形成しうるものであれば特に問わない。例えば、アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体（アリール基の置換位置は含窒素芳香族ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基などが挙げられ、含窒素芳香族ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる）、

【0062】ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素芳香族ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素芳香族ヘテロ環誘導体を含有する基、チオフェニル基、フリル基などが挙げられる）、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。このうちアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がより好ましく、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が更に好ましい。

【0063】本発明に用いるポルフィリン金属錯体として好ましくは白金錯体であり、より好ましくは二価の白金錯体である。

【0064】三重項励起子からの発光が観測される有機発光素子としては、イリジウム錯体 (Ir(ppy)<sub>3</sub>:Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium(III) with 2-Phenylpyridine) からの発光を利用した緑色発光素子が報告さ

れている (Applied Physics Letters 75, 4 (1999))。本素子は外部量子収率8%を達しており、従来素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕したことが報告されている。

【0065】次に、本発明の化合物を含有する発光素子に関して説明する。本発明の化合物を含有する発光素子の有機層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法、インクジェット法などの方法が用いられ、特性面、製造面で抵抗加熱蒸着、コーティング法が好ましい。

【0066】本発明の発光素子は陽極、陰極の一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜（有機化合物層）を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0067】本発明の発光素子は、一般式(1)で表されるポリマーを、少なくとも1種以上の該ポリマーを含有する層を有する。本発明の発光素子を提供するには、発光素子の有機化合物層において、該ポリマーを0.01~100質量%含有するのが好ましく、より好ましくは1~100質量%含有する。

【0068】陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ (ITO) 等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に、生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm~5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm~1 μmであり、更に好ましくは100 nm~500 nmである。

【0069】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用することが好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましく



は0.7mm以上のものを用いる。

【0070】陽極の作製には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾーゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0071】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イットリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属等である。

【0072】陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることでもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは50nm～1μmであり、更に好ましくは100nm～1μmである。

【0073】陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、数百Ω/□以下が好ましい。

【0074】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に本発明のアミン化合物を含有するものであるが、他の発光材料を用いることもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベ

ンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。

【0075】発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、LB法、インクジェット法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0076】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm～5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm～1μmであり、更に好ましくは10nm～500nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0077】正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）が用いられる。コーティング法の場合、樹脂

成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0078】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルビジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm~1μmであり、更に好ましくは10nm~500nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0079】電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法やインクジェット法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など)などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0080】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフル

ロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0081】保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE(分子線エピタキシー)法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法(高周波励起イオンプレーティング法)、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、コーティング法、インクジェット法を適用できる。

#### 【0082】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらにより限定されるものでない。

#### 実施例1

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板の上にITOを150nmの厚さで製膜したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄した。この基板にポリ〔(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン〕・ポリスチレンスルホン酸分散物(Bayer社製: Baytron P 固形分1.3%)をスピンコートした後、150℃2時間真空乾燥して膜厚100nmの塗布層を形成した。この上に発光層としてポリ(N-ビニルカルバゾール(PVK))40mg、PBD(2-(4'-t-ブチルフェニル)-5-(4'-(フェニル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)12mg、発光材料としてクマリン-6 1mgを1,2-ジクロロエタン2mlに溶解した溶液をスピンコートした。この塗布膜の膜厚は約120nmであった。有機薄膜上にパターニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム:銀=10:1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し、素子101を作製した。

【0083】上記で得られた素子の発光特性を、東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、また発光波長については浜松ホトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。素子101の印可電圧19Vでの発光輝度は1500cd/m<sup>2</sup>、さらに電圧を上昇させたときの最高輝度(Lmax)は3400cd/m<sup>2</sup>であった。また、発光スペクトルを測定の上、その全スペクトル領域の発光エネルギーを積分して得られた値と、入力エネルギー値の比から換算した発光の外部量子効率を評価したところ、入力エネルギーに対する最高発光外部量子効率(Qexmax)は0.77%であった。

【0084】素子101に対して、表1に記載したように発光層の発光材料、その他の素材を変更した以外は、101と全く同じ素子構成の素子102~123を作製した。これらの素子の発光特性(表中では(初期)と明記)、なら

びに素子を窒素雰囲気下、60℃で1週間保存したあとの発光特性を評価した結果（表中では（保存）と明記）を表2に示す。

【0085】

【表1】

素子 No.	発光材料	その他の素材
101 (比較例)	クマリン-6 1mg	PVK 40mg, PBD 12mg
102 (比較例)	クマリン-6 1mg	PVK 40mg, Q-1 12mg
103 (比較例)	クマリン-6 1mg	H-1 40mg, PBD 12mg
104 (比較例)	クマリン-6 1mg	Q-2 52mg
105 (本発明)	クマリン-6 1mg	P-1 52mg
106 (本発明)	クマリン-6 1mg	P-3 52mg
107 (本発明)	クマリン-6 1mg	P-4 52mg
108 (本発明)	クマリン-6 1mg	P-5 52mg
109 (本発明)	クマリン-6 1mg	P-8 52mg
110 (本発明)	クマリン-6 1mg	P-11 52mg
111 (比較例)	TL-1 1mg	PVK 40mg, PBD 12mg
112 (比較例)	TL-1 1mg	PVK 40mg, Q-1 12mg
113 (比較例)	TL-1 1mg	H-1 40mg, PBD 12mg
114 (比較例)	TL-1 1mg	Q-2 52mg
115 (比較例)	TL-1 1mg	Q-3 52mg
116 (比較例)	TL-1 1mg	Q-4 52mg
117 (本発明)	TL-1 1mg	P-1 52mg
118 (本発明)	TL-1 1mg	P-3 52mg
119 (本発明)	TL-1 1mg	P-4 52mg
120 (本発明)	TL-1 1mg	P-5 52mg
121 (本発明)	TL-1 1mg	P-8 52mg
122 (本発明)	TL-1 1mg	P-11 52mg
123 (本発明)	TL-1 1mg	P-14 52mg

【0086】

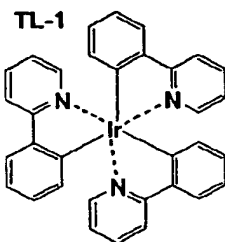
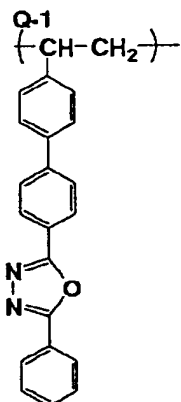
【表2】

素子 No.	L <sub>max</sub> (初期) (cd/m <sup>2</sup> )	Q <sub>exmax</sub> (初期) (%)	L <sub>max</sub> (保存) (cd/m <sup>2</sup> )	Q <sub>exmax</sub> (保存) (%)
101 (比較例)	3400	0.77	540	0.21
102 (比較例)	2500	0.56	520	0.20
103 (比較例)	1400	0.34	340	0.15
104 (比較例)	3100	0.73	1600	0.41
105 (本発明)	6300	1.5	5300	1.3
106 (本発明)	6100	1.4	5000	1.3
107 (本発明)	5900	1.4	5000	1.3
108 (本発明)	6800	1.6	5800	1.4
109 (本発明)	6500	1.6	5700	1.4
110 (本発明)	6000	1.5	5000	1.3
111 (比較例)	25000	8.3	5100	2.3
112 (比較例)	13000	5.2	7100	3.3
113 (比較例)	8900	3.4	3100	1.5
114 (比較例)	15000	5.3	8900	3.3
115 (比較例)	18000	5.7	9300	2.3
116 (比較例)	16000	5.5	8900	3.0
117 (本発明)	34000	10	25000	8.7
118 (本発明)	32000	10	23000	8.6
119 (本発明)	37000	11	28000	8.9
120 (本発明)	35000	11	26000	8.8
121 (本発明)	30000	9.8	22000	8.2
122 (本発明)	33000	10	22000	8.2
123 (本発明)	36000	11	26000	8.6

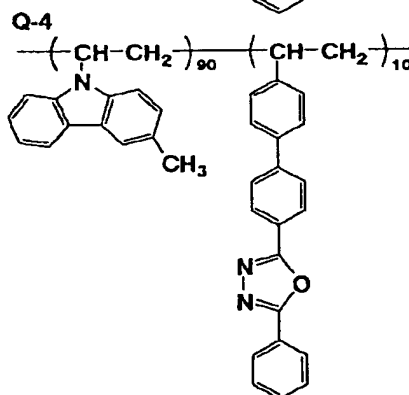
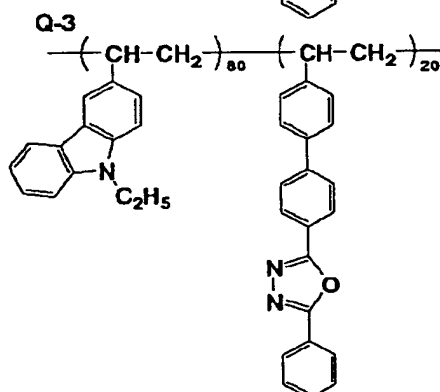
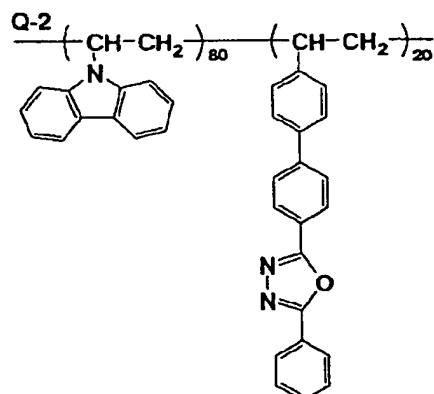
【0087】

【化14】

33



34



【0088】表より、クマリン-6を発光材料として用いた発光素子101~104と比較して、本発明のポリマーを用いた105~110の素子では、初期の発光輝度および加熱条件下保存後の発光輝度両者ともに優れていることが分かる。また、三重項励起状態から発光可能な発光材料を用いた素子である111~123の結果において、111~116の比較例と117~123の本発明のポリマーを用いた素子とを比較すると、発光輝度、発光効率ともクマリン-6の場合よりも各段に向上しており、三重項励起状態から発光可能

な発光材料を本発明のポリマーと合わせて用いることは、発光輝度、発光効率にとって有効であることが分かる。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明のバラスト基を有するポリマーを含有することにより、高輝度、高発光効率の発光素子を作製できることが明らかになった。更に、製膜性がよいために高温保管後の輝度低下が小さく耐久性に優れた素子を提供できる。